

تاثیر ترکیب گاز در عملیات نیتراسیون پلاسمایی بر مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ نیتزیده شده

علیرضا اکبری*^۱، صمد وکیلی^۲

^۱ دانشیار، گروه مهندسی سطح، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند
^۲ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی
* نویسنده مسئول: akbari@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۳۰

چکیده

در این مقاله تاثیر مقدار نیتروژن محتوی در ترکیب گاز پلاسمای روی مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ نیتزیده شده مورد مطالعه قرار گرفته است. فرایند نیتروژن دهی در دماهای 450°C و 500°C با استفاده از تجهیزات نیتراسیون پلاسمایی جریان مستقیم (DC) در مخلوط گازی $\text{H}_2\text{-N}_2$ حاوی ۲۵٪، ۵۰٪ و ۷۵٪ نیتروژن انجام گرفت. ترکیب فازی، ضخامت لایه نیتزیدی و سختی سطحی نمونه ها به ترتیب با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه X، بررسی های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون های ریزسختی سنجی تعیین گردید. مقاومت به خوردگی نمونه ها با انجام آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول NaCl ۳/۵٪ با استفاده از یک سلول سه الکترودی استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دما و غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای، ضخامت و سختی لایه های نیتزیدی افزایش پیدا می کند. نیتراسیون در دمای 500°C و در غلظت های ۵۰٪ و ۷۵٪ نیتروژن در دمای 450°C منجر به تشکیل رسوبات نیتزید کروم علاوه بر آستنیت انبساط یافته شده و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ می شود. نیتزیده کردن فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در دمای 450°C تنها در غلظت های کم نیتروژن (۲۵٪) منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می شود. تغییرات سختی و رفتار خوردگی نمونه های نیتزیده شده بر اساس میزان نیتروژن و فازهای تشکیل شده در ساختار لایه نیتزیدی مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

کلمات کلیدی: مقاومت به خوردگی، نیتراسیون پلاسمایی، فولاد زنگ نزن آستنیتی، سختی سطحی، خوردگی حفره ای.

Effect of Plasma Gas Composition on the Corrosion Resistance of Nitrided 304 Austenitic Stainless Steel

Alireza Akbari ^{*1}, Samad Vakili ²

1. Associate Professor, Surface Engineering Group, Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology
 2. M. Sc. in Corrosion science & engineering
- * Corresponding Author: akbari@sut.ac.ir

Submission: March 14, 2012 Acceptance: June 19, 2012

Abstract

In this paper, the influence of nitrogen content in the plasma gas on the corrosion resistance of austenitic stainless steel (304) was studied. Plasma nitriding was performed using a direct current (DC) glow discharge reactor at temperatures of 450°C and 500°C using H₂-N₂ gas mixtures containing different nitrogen concentrations of 25%, 50% and 75%. Phase composition, nitrided case depth and surface hardness of nitride layer were determined using X-ray diffraction analysis, Scanning Electron Microscope (SEM) observations and microhardness measurements respectively. Corrosion resistance of samples was evaluated by performing potentiodynamic polarization tests which were carried out in 3.5% NaCl solution using a standard three-electrode cell. The results showed that with increasing process temperature and nitrogen concentration in the plasma gas, thickness and hardness of nitrided layers is increased. Plasma nitriding at 500°C and nitrogen concentrations of 50% and 75% at 450°C leads to the formation of chromium nitride precipitates besides the expanded austenite and therefore reduction of corrosion resistance. Plasma nitriding of the 304 stainless steel at 450°C will lead to increased corrosion resistance only using low concentrations of nitrogen (25%) in the plasma gas. Variations in hardness and corrosion resistance of the nitrided samples were discussed based on the nitrogen content and phase composition of the nitride layers.

Keywords: Corrosion Resistance, Plasma Nitriding, Austenitic Stainless Steel, Surface Hardness, Pitting Corrosion.

۱- مقدمه

از نواحی مجاور رسوبات مذکور، باعث از بین رفتن پیوستگی لایه متراکم اکسیدی شده و بنابراین مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی کاهش می یابد [۱۲ و ۱۵].

به طور کلی، تاثیر پارامترهای مختلف از جمله دما، فشار گاز و زمان نیتراسیون بر سختی سطحی، مقاومت سایشی و مقاومت خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی نیتزیده شده مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است [۹ و ۱۰ و ۱۵ و ۱۷ و ۲۱]. با این وجود، شرایط بهینه مناسبی جهت انجام نیتراسیون پلاسمایی و حصول خواص مناسب مورد نیاز در دسترس نبوده و نیازمند مطالعات بیشتری در این زمینه می باشد.

در این مقاله تاثیر غلظت نیتروژن در ترکیب گاز مورد استفاده در عملیات نیتراسیون پلاسمایی در دماهای 450°C و 500°C بر مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به این که دمای 450°C به عنوان دمای مرز برای تشکیل رسوبات نیتريد کروم به شمار می رود، عمده آنالیزهای ساختاری و مقاومت به خوردگی برای این دما مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه های استوانه ای شکل با ضخامت ۹ و قطر ۳۰ میلی متر از جنس فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ با برش از یک میلگرد طولانی تهیه شد. ترکیب شیمیایی عنصری فولاد اولیه با استفاده از آنالیز کوانتومتری تعیین گردید. سطح یک طرف تمامی نمونه ها تا شماره ۳۰۰۰ سنباده زنی شده، سپس توسط خمیر الماسه با اندازه دانه ۱ میکرون پولیش و صیقلی شد. قبل از انتقال به داخل محفظه نیتراسیون، نمونه ها در حمام های تمیز کاری مافوق صوت حاوی استون و متانول هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه چربی زدایی شده و سپس با جریان آب مقطر شستشو داده شدند.

عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ با استفاده از تجهیزات نیتراسیون پلاسمایی بر اساس تخلیه

فولادهای زنگ نزن آستنیتی خانواده مهمی از مواد مهندسی هستند که به دلیل دارا بودن مقاومت به خوردگی و اکسایش بالا، استحکام مکانیکی مناسب، قابلیت شکل پذیری بسیار خوب و مقاومت به خزش در بسیاری از صنایع از جمله صنایع شیمیایی، غذایی، نفت و معماری برای ساخت تجهیزات و راکتور های تولید مواد شیمیایی، محفظه های خلا، کندانسورها، مبدل های حرارتی، تجهیزات پزشکی و ظروف آشپزخانه کاربرد دارند [۱]. در بسیاری از کاربردها علاوه بر مقاومت به خوردگی، سختی بالا و مقاومت به سایش نیز مورد نیاز است. سختی پایین این فولادها باعث شده تا مقاومت به سایش این فولادها پایین باشد. در قطعات متحرک، این فولادها حین تماس با یکدیگر و یا قطعات دیگر دچار سایش می شوند [۲-۴]. راه های متعددی برای افزایش سختی سطحی و مقاومت به سایش در این فولادها مطالعه شده است [۵]. در سال های اخیر، نیتراسیون پلاسمایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی در دماهای پایین، به صورت وسیعی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و هم اکنون به صورت صنعتی نیز مورد استفاده قرار می گیرد [۱۶-۵]. در دماهای پایین فرایند، در اثر نفوذ نیتروژن یک لایه غنی از نیتروژن به صورت محلول جامد بین نشین در سطح فولاد تشکیل می شود. انحلال مقادیر زیاد نیتروژن به صورت محلول جامد منجر به انبساط شبکه آستنیت می شود. تشکیل فاز آستنیت انبساط یافته [۵ و ۱۴ و ۱۶]، نه تنها منجر به بهبود مقاومت سایشی و سختی سطحی می شود، بلکه مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی را نیز بهبود می بخشد [۵ و ۱۰ و ۱۲ و ۲۰-۱۵].

تحقیقات نشان داده است [۱۲ و ۱۵] که نیتراسیون پلاسمایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی در دماهای بالا، علی رغم بهبود سختی سطحی و مقاومت سایشی، باعث افت مقاومت به خوردگی این فولادها می شود. از آنجا که مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی مدیون تشکیل لایه متراکم اکسید کروم می باشد، نیتراسیون پلاسمایی در دماهای بالا، باعث رسوب نیتريد کروم شده و لذا تخلیه کروم

۲۵۰ mV کمتر و ۱۲۵۰ mV بیشتر از پتانسیل مدار باز ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴، قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در دمای ۴۵۰ °C در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه نیتریده نشده (اولیه)، حاوی پیک های فاز آستنیت است که شدیدترین پیک در زاویه ۴۳/۵۸ درجه ظاهر شده است. پیک ایجاد شده در زاویه ۴۴/۳ درجه مربوط به فاز مارتزیت بوده و به احتمال زیاد از استحاله فازی آستنیت در سطح نمونه در اثر کار مکانیکی ناشی از سنباده زنی در مرحله آماده سازی نمونه حاصل شده است. در الگوهای تفرق نمونه های نیتریده شده پیک های مربوط به تشکیل فاز آستنیت انبساط یافته ظاهر شده اند که با γ_N در شکل مشخص شده اند. شدت پیک های γ_N با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای افزایش پیدا کرده است. در حالی که در ترکیب گاز N_2 ۲۵٪، شدیدترین پیک فاز آستنیت انبساط یافته یعنی پیک (۱۰۰) γ_N به صورت پیک پیک شانه ای و ادغام شده با پیک اصلی آستنیت یعنی (۱۰۰) γ ظاهر شده است، با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای شدت این پیک زیاد شده و میزان جابه جایی آن نیز به سمت زوایای کوچک تر بیشتر می شود. بزرگترین شدت و بیشترین جابه جایی پیک (۱۰۰) γ_N در ترکیب گاز حاوی ۷۵٪ نیتروژن به دست آمده است. از آنجا که میزان جابه جایی پیک های فاز آستنیت انبساط یافته بستگی به درصد نیتروژن حل شده در ساختار آستنیت دارد [۲۲]، لذا می توان انتظار داشت با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گازی میزان نیتروژن حل شده در آستنیت بیشتر شود. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های نیتریده شده در غلظت ۵۰٪ و ۷۵٪ نیتروژن (شکل ۱)، پیک های جدیدی مربوط به فاز نیتريد کروم ظاهر شده است. با افزایش غلظت نیتروژن در ترکیب گاز ورودی، پیک های مربوط به رسوبات نیتريد کروم با شدت بیشتری ظاهر می شوند.

الکتريکی نورانی جریان مستقیم (dc) با ولتاژ اعمالی ۵۲۰ ولت و شدت جریان ۲ آمپر انجام گرفت. کلیه نمونه ها در دو دمای ۴۵۰ °C و ۵۰۰ °C به مدت ۶ ساعت در سه ترکیب مختلف گازی H_2 ۷۵٪ - N_2 ۲۵٪، H_2 ۵۰٪ - N_2 ۵۰٪ و H_2 ۲۵٪ - N_2 ۷۵٪ تحت عملیات نیتروژن دهی قرار گرفتند. به منظور بررسی ساختار و نوع فازهای تشکیل شده، از دستگاه پراش اشعه ایکس ADVANCED-D8 BRUKER با پرتو $Cu-K\alpha$ (با طول موج $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)، تحت ولتاژ ۴۰ KeV و جریان ۴۰ mA استفاده شد. ثبت الگوهای تفرق از زاویه ۲۰ الی ۱۰۰ درجه و با گام زاویه ای ۰/۰۵ درجه و زمان شمارش یک ثانیه در هر گام زاویه ای صورت پذیرفت. جهت ارزیابی لایه نیتريدی تشکیل شده و همچنین مشاهده تغییرات مورفولوژی سطحی در بزرگنمایی های بالاتر، از دستگاه SEM ساخت شرکت CamScan مدل MV 2300 استفاده شد.

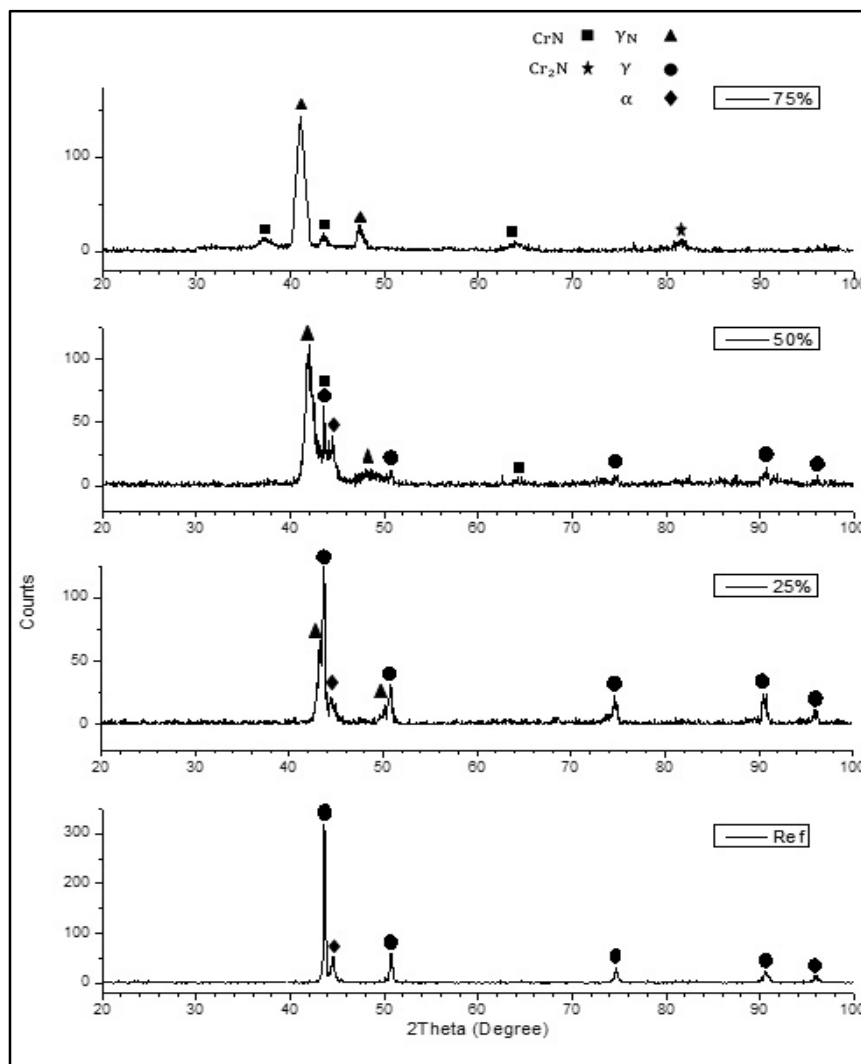
اندازه گیری ضخامت لایه نیتريدی با استفاده از تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه ها و نرم افزار Clemex صورت گرفت. برای اندازه گیری سختی سطحی نمونه ها قبل و بعد از عملیات نیتراسیون پلاسمایی، از دستگاه ریزسختی سنج از عملیات نیتراسیون پلاسمایی، از دستگاه ریزسختی سنجی با استفاده از فرورونده و بیکرز با بار اعمالی ۵۰ gf و مدت زمان اعمال بار ۱۰ s انجام یافت. سختی سنجی از سه نقطه سطحی با فاصله کافی از همدیگر و از لبه نمونه ها انجام و مقدار متوسط آنها به عنوان مقدار عددی سختی و انحراف معیار داده های فوق به عنوان محدوده خطا گزارش گردید. آزمایش پلاریزاسیون مطابق استاندارد ASTM G5-94 با استفاده از دستگاه پتانسیو استات ZAHNER انجام پذیرفت. قبل از آزمون های خوردگی سطح تمامی نمونه ها با استفاده از استون به مدت ۱۰ دقیقه در داخل حمام تمیزکاری مافوق صوت چربی زدایی و تمیز شد. آزمایش مذکور با استفاده از یک سلول سه الکترودی، شامل الکتروود کار (نمونه مد نظر)، الکتروود شاهد (کالومل اشباع) و الکتروود مخالف (از جنس پلاتین و با مساحت 1 cm^2) و در محلول NaCl ۳/۵٪ انجام گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل اعمالی

جدول ۱: ترکیب شیمیایی عنصری فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ بر اساس آنالیز کوانتومتری

%C	%Ni	%Cr	%Mn	%Si	%P	%S	%N	%Mo
۰/۰۲۹	۸/۰۲۰	۱۸/۶۵۸	۰/۳۲۱	۰/۴۲۷	۰/۰۵۹	۰/۰۳۳	۰/۰۷۸	۰/۳۲۱
%Co	%Cu	%Nb	%Ti	%V	%W	%Sn	%Al	%Fe
۰/۳۴۰	۰/۷۵۰	۰/۰۵۲	۰/۰۳۲	۰/۰۷۵	۰/۰۴۸	۰/۰۱۶	۰/۰۵۲	تبادل

نیتراسیون پلاسمایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی به شمار می‌رود، لذا افزایش غلظت نیتروژن نیز به عنوان عاملی در جهت تشکیل فاز نیتريد کروم نقش مهمی را بازی می‌کند. در دمای نیتراسیون 500°C ، بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس حاکی از تشکیل رسوبات نیتريد کروم در تمامی ترکیب های گاز پلاسمای مورد مطالعه است.

این امر نشان‌گر افزایش درصد حجمی رسوبات نیتريد کروم با افزایش مقدار نیتروژن محلول فاز آستنیت است. این فاز بیشتر در مرز دانه ها رسوب می‌کند. با این که تشکیل رسوب نیتريد کروم وابسته به دما بوده [۲۳] و در نیتراسیون در دماهای بالا اتفاق می‌افتد، ولی با توجه به این که دمای 450°C به عنوان دمای مرز تشکیل رسوبات نیتريد کروم در



شکل ۱: الگوهای پراش اشعه ایکس فولاد AISI 304 قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C و به مدت ۶ ساعت.

نیتروژن در شبکه آستنیت بیشتر می شود. از آنجا که نیتروژن به صورت بین نشین در شبکه آستنیت حل می شود، مقدار نیتروژن حل شده تاثیر به سزایی در افزایش سختی خواهد داشت. لذا درصد وزنی بالای نیتروژن منجر به انبساط بیشتر شبکه بلوری آستنیت می شود. لازم به ذکر است که هر قدر مقدار نیتروژن محلول در شبکه آستنیت بیشتر شود بعد از خنک شدن نمونه تا دمای محیط تنش پسماند فشاری بالاتری در لایه نیتزیدی ایجاد می شود. در حضور تنش های پسماند فشاری مقدار سختی بالاتری اندازه گیری می شود. از طرف دیگر با افزایش دما رسوبات نیتزید کروم به راحتی و در مقادیر زیادتری در ساختار لایه نیتزیدی ایجاد می شود. بررسی های ریزساختاری در مطالعات قبلی [۲۴] نشان داده اند که در کنار تشکیل رسوبات نیتزیدی درشت عمدتاً در مرز دانه ها، رسوبات خیلی ریز نیتزید کروم در داخل دانه ها نیز تشکیل می شوند. تشکیل رسوبات نیتزیدی سخت پراکنده شده در ساختار باعث افزایش سختی می شود.

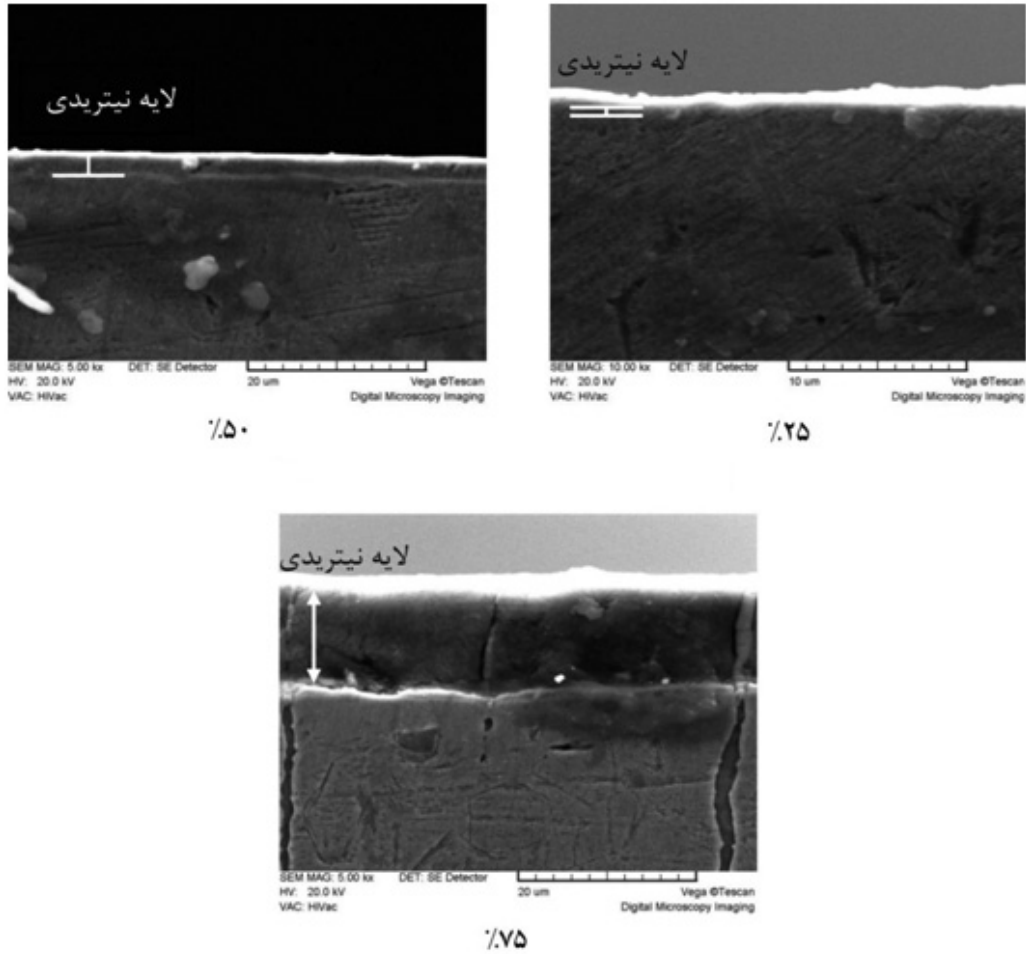
غلظت نیتروژن در گاز پلاسمای نیز از نظر میزان نیتروژن محلول در شبکه آستنیت و میزان رسوبات نیتزید کروم در سختی لایه نیتزیدی تاثیر گذار است. با افزایش دما و غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای ضحامت لایه نیتزیدی نیز زیاد می شود. با توجه با اینکه مقدار بار اعمالی در اندازه گیری سختی ثابت بود در نمونه هایی با ضحامت کمتر که عمق نفوذ فرو رونده می تواند قابل توجه بوده و سختی لایه می تواند متاثر از سختی کم زیر لایه باشد.

منحنی های پلاریزاسیون نمونه های فولاد زنگ نزن آستنیتی نیتزیده شده در دمای 450°C و در غلظت های مختلف نیتروژن در ترکیب های گاز پلاسمای در شکل ۵ نشان داده شده است. در نمونه های نیتزیده شده، پتانسیل خوردگی نسبت به نمونه اولیه به مقادیر مثبت تر انتقال یافته است. بیشترین انتقال در نمونه نیتزیده شده در ترکیب گاز حاوی ۲۵٪ نیتروژن اتفاق افتاده است. انتقال پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت از نظر ترمودینامیکی، نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی با انجام نیتراسیون پلاسمایی است.

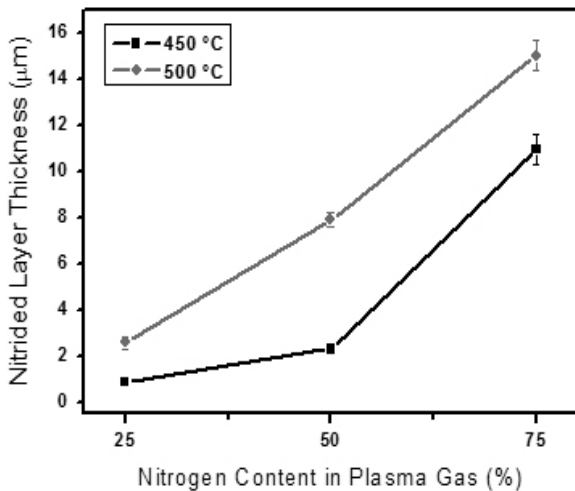
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه های نیتزیده شده در دمای 450°C و در ترکیب های مختلف گاز ورودی در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۳ تغییرات ضحامت لایه نیتزیدی برای نمونه های نیتزیده شده در دماهای 450°C و 500°C را بر حسب مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای نشان می دهد. در دمای 500°C لایه نیتزیده شده ضخیم تری نسبت به دمای 450°C به دست آمده است. این امر می تواند ناشی از ضریب نفوذ بالاتر نیتروژن در دمای 500°C باشد.

با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای در هر دو دما ضحامت لایه نیتزیده شده افزایش می یابد؛ به طوری که کمترین ضحامت لایه نیتزیدی در دماهای 450°C و 500°C در ترکیب گاز پلاسمای حاوی ۲۵٪ به ترتیب به بزرگی $0.9\ \mu\text{m}$ و $2.6\ \mu\text{m}$ و بیشترین ضحامت لایه نیتزیدی در این دماها در ترکیب گاز پلاسمای حاوی ۷۵٪ نیتروژن به ترتیب $11\ \mu\text{m}$ و $15\ \mu\text{m}$ به دست آمده است. افزایش ضحامت لایه نیتزیدی بر حسب ترکیب گاز را می توان به افزایش غلظت سطحی نیتروژن در سطح فولاد ربط داد که با افزایش غلظت N_2 در ترکیب گاز ورودی، بیشتر می شود. به این ترتیب اختلاف غلظت بزرگتری بین سطح و عمق نمونه از نظر غلظت نیتروژن محلول به وجود آمده و نیروی محرکه بزرگتری برای نفوذ نیتروژن فراهم می شود. این امر باعث تسریع در امر نفوذ شده و پروفیل نیتروژن پهن تر و ضحامت لایه نیتزیدی بزرگتری به وجود می آید.

تاثیر غلظت نیتروژن بر سختی سطحی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴، قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در شکل ۴ نشان داده شده است. به طور کلی عملیات نیتراسیون پلاسمایی باعث افزایش سختی سطحی قطعه می شود. میزان افزایش سختی سطحی با افزایش دمای فرایند نیتراسیون و افزایش غلظت نیتروژن در ترکیب گاز ورودی، افزایش می یابد. بیشترین مقدار سختی در دمای نیتراسیون 500°C و در غلظت ۷۵٪ نیتروژن و به میزان $1424\ \text{HV}_{0.05}$ به دست آمده است. تاثیر دما روی سختی لایه نیتزیده شده از دو نظر قابل بررسی است. اول این که با افزایش دما میزان حلالیت



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سطح مقطع نمونه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ بعد از عملیات نیتراسیون پلاسمایی در دمای ۴۵۰ °C و با غلظت های مختلف نیتروژن.

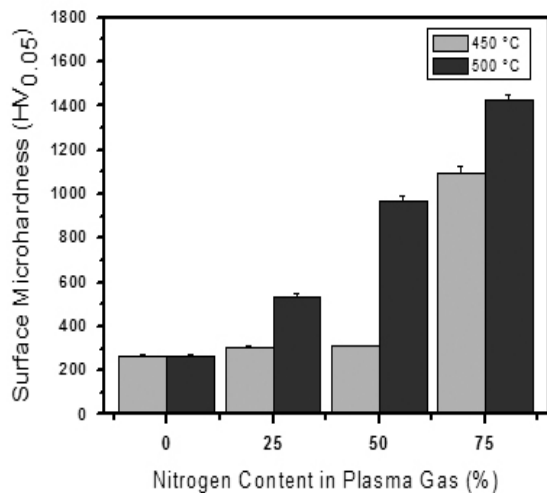


شکل ۳: ضخامت لایه نیتریدی بر حسب میزان نیتروژن در ترکیب گاز ورودی نیتراسیون پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴.

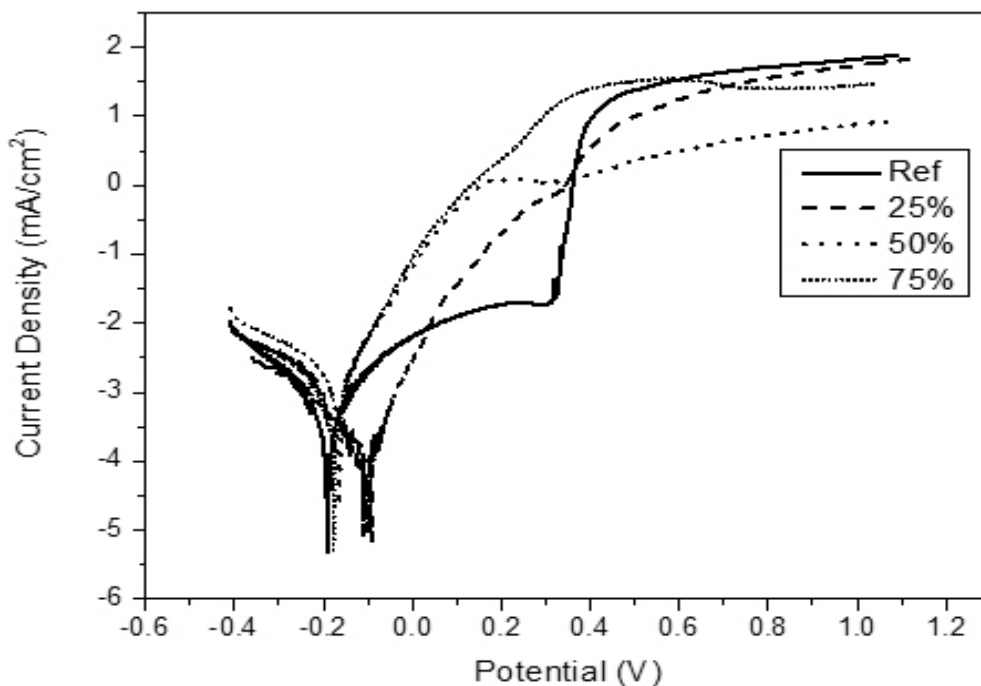
شکل ۶ مقادیر چگالی جریان خوردگی محاسبه شده از نمودارهای پلاریزاسیون نمونه های نیتریده نشده و نیتریده شده در دماهای ۴۵۰ °C و ۵۰۰ °C بر حسب غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای آن نشان می دهد. ملاحظه می شود تنها چگالی جریان نمونه نیتریده شده در دمای ۴۵۰ °C در غلظت ۲۵٪ N₂ نسبت به نمونه نیتریده نشده کمتر بوده و مقاومت به خوردگی آن بیشتر است. در دماهای ۴۵۰ °C با افزایش غلظت نیتروژن چگالی جریان خوردگی نمونه های نیتریده شده افزایش و مقاومت به خوردگی آنها کاهش می یابد؛ به طوری که کمترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه نیتریده شده در غلظت ۷۵٪ N₂ می شود. در دماهای ۵۰۰ °C در هر سه ترکیب گاز مطالعه شده نمونه های نیتریده شده مقاومت به خوردگی کمتری از نمونه نیتریده نشده

چگالی جریان خوردگی تا حدودی کمتر از از مقادیر گزارش شده در شکل ۶ خواهد بود.

بررسی دقیق تر منحنی‌های پلاریزاسیون مطابق شکل ۵ نشان می‌دهد که نمونه نیتریده نشده در چگالی جریان 0.02 mA/cm^2 رفتار روین از خود نشان می‌دهد و لایه روین تشکیل شده تا پتانسیل حدود 0.31 V پایدار باقی می‌ماند.



شکل ۴: تاثیر غلظت نیتروژن بر سختی سطحی در عملیات نیتراسیون پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴.

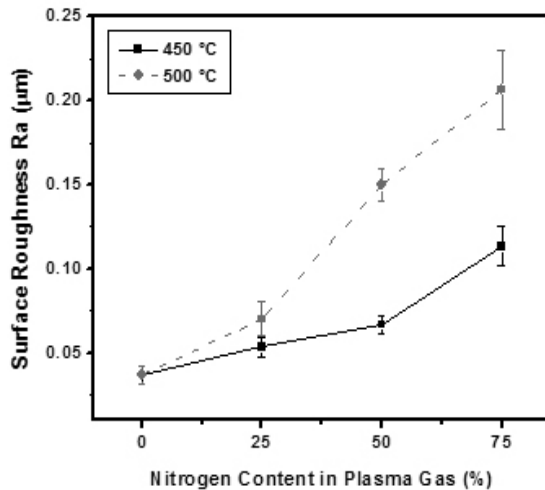


شکل ۵: نمودار پلاریزاسیون فولاد AISI 304 قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C .

دارند. در دمای 450°C مقاومت به خوردگی وابستگی بیشتری نسبت به ترکیب گاز پلاسمای و در نتیجه مقدار نیتروژن نفوذ کرده به داخل قطعه از خود نشان می‌دهد. علت افزایش سرعت خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی با افزایش غلظت گاز در دمای 450°C و پایین بودن مقاومت به خوردگی نمونه‌های نیتریده شده در دمای 500°C به تشکیل رسوبات نیتريد کروم در لایه نیتريدی مربوط می‌شود.

لازم به ذکر است که چگالی جریان خوردگی گزارش شده در شکل ۶ با تقسیم جریان خوردگی اندازه‌گیری شده به مساحت اسمی (اولیه) نمونه محاسبه شده است؛ در صورتی که بعد از نیتراسیون پلاسمایی زبری سطح افزایش یافته و در نتیجه سطح موثر در معرض محیط خورنده بیشتر از سطح مقطع اسمی نمونه می‌شود. شکل ۷ نشان‌گر تغییرات زبری سطح نمونه‌های نیتریده شده با دما و ترکیب گاز پلاسمای است. ملاحظه می‌شود با افزایش دمای فرایند و غلظت نیتروژن در گاز پلاسمای و در نتیجه ضخامت لایه نیتريدی، زبری سطح افزایش می‌یابد. افزایش زبری سطح در اثر فعال شدن سیستم‌های لغزشی و تفاوت در میزان نفوذ نیتروژن در دانه‌های مختلف اتفاق می‌افتد [۲۵]. لذا مقادیر واقعی

افزایش چگالی جریان در حین از بین رفتن لایه رویین در نمونه های نیتریده شده در گاز حاوی ۵۰٪ و ۷۵٪ با شیب کاملاً ملایمی صورت می گیرد.



شکل ۷: تغییرات زبری سطح بر حسب غلظت نیتروژن در گاز پلازما در دماهای مختلف نیتراسیون.

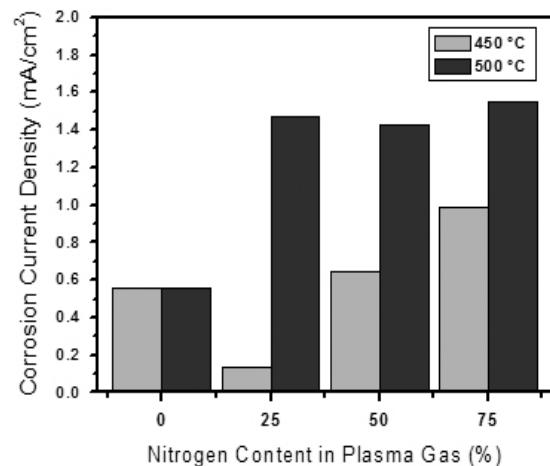
نتایج و بررسی های فوق نشان می دهد که انحلال نیتروژن در فولاد زنگ نزن آستنیتی مقاومت به خوردگی حفره ای نمونه های نیتریده شده را افزایش می دهد. افزایش مقاومت به خوردگی حفره ای در اثر نیتروژن دهی در تعداد زیادی از تحقیقات قبلی نیز مشاهده شده است [۱۵ و ۲۴]. این افزایش وقتی اتفاق می افتد که نیتروژن به صورت محلول جامد در آستنیت حل شده باشد. به طور کلی تاثیر عناصر آلیاژی بر مقاومت به خوردگی حفره ای فولادهای زنگ نزن آستنیتی را با استفاده از عدد هم ارز مقاومت حفره ای (PREN) مطابق رابطه زیر بیان می کنند [۱۵ و ۲۶]:

$$PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (1)$$

رابطه فوق نشان گر این است که با افزایش عناصر آلیاژی نظیر کروم، مولیبدن و نیتروژن مقاومت به خوردگی حفره ای نیز افزایش می یابد [۲۶]. در این رابطه، از آنجا که ضریب نیتروژن ۱۶ است لذا تاثیر آن در افزایش مقاومت به حفره دار شدن نسبت به سایر عناصر زیاد است.

مکانیزم های متعددی برای افزایش مقاومت به خوردگی حفره ای توسط نیتروژن ارائه شده است. در مکانیزم

وقتی لایه رویین از بین می رود چگالی جریان از 0.02 mA/cm^2 به حدود 11 mA/cm^2 افزایش می یابد (حدود ۵۵۰ برابر) که نشان گر خوردگی حفره ای شدید در این فولاد است. نمونه های نیتریده شده در دمای 450°C رفتار رویین شدن را به صورت ضعیفی در محدوده باریکی از پتانسیل نشان می دهند؛ به طوریکه در نمونه نیتریده شده در غلظت ۲۵٪ نیتروژن، در محدوده ی 0.277 V تا 0.337 V یک لایه رویین تشکیل شده و با افزایش پتانسیل از مقدار 0.337 V خوردگی حفره ای و شکستن لایه رویین شروع می شود. از منحنی پلاریزاسیون، افزایش چگالی جریان مربوط به از بین رفتن لایه رویین در این نمونه حداکثر ۶ برابر و از 0.077 mA/cm^2 به حدود $4/4 \text{ mA/cm}^2$ به دست آمد. در نمونه نیتریده شده در غلظت ۵۰٪ نیتروژن لایه رویین در محدوده 0.15 V تا 0.35 V تشکیل می شود و با افزایش پتانسیل از 0.35 V ، چگالی جریان افزایش یافته و لایه رویین از بین می رود. نمونه نیتریده شده در غلظت ۷۵٪ نیتروژن رفتار متفاوتی نسبت به دو نمونه قبلی نشان می دهد؛ به طوریکه می توان گفت طی دو مرحله رویین شدن فلز اتفاق می افتد. لایه رویین اولیه فقط در محدوده کوچکی از پتانسیل به صورت نا پایدار وجود داشته (0.20 V تا 0.227 V) و خارج از این محدوده شروع به شکستن می کند، تا این که در مقدار پتانسیل 0.6 V لایه رویین ثانویه تشکیل می شود.



شکل ۶: تاثیر غلظت نیتروژن در گاز پلازما بر چگالی جریان خوردگی نمونه های نیتریده نشده و نیتریده شده.

۴- نتیجه گیری

نیتراسیون پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ در دماهای فرایند 450°C و 500°C با استفاده از تجهیزات نیتراسیون پلاسمایی جریان مستقیم (DC) در مخلوط گازی $\text{H}_2\text{-N}_2$ حاوی ۲۵٪، ۵۰٪ و ۷۵٪ نیتروژن انجام گرفت. بر اساس مشخصه یابی لایه های نیتزیدی و آنالیزهای انجام شده، نتایج زیر قابل ارائه است:

✓ در دمای نیتراسیون 450°C و در ترکیب گاز پلاسمای حاوی ۲۵٪ نیتروژن لایه نیتزیدی عاری از رسوبات نیتزید کروم بوده و با افزایش غلظت نیتروژن علاوه بر آستنیت انبساط یافته رسوبات نیتزید کروم نیز تشکیل می شود.

✓ با افزایش دما و غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای ضخامت لایه نیتزیدی، سختی و زبری سطحی در نمونه های نیتزیده شده بیشتر می شود. بیشترین سختی به میزان $1424 \text{HV}_{0.05}$ برای نمونه نیتزیده شده در دمای 500°C و غلظت نیتروژن ۷۵٪ به دست آمد. تشکیل رسوبات نیتزیدی نقش قابل توجهی در افزایش سختی لایه های نیتزیدی علاوه بر تشکیل آستنیت انبساط یافته ایفا می کند.

✓ نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C و در ترکیب گازی $\text{H}_2 - 75\% - 25\% \text{N}_2$ باعث بهبود مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ می شود. افزایش غلظت نیتروژن در ترکیب گاز ورودی (غلظت $50\% \text{N}_2$ و بیشتر) و یا دمای فرایند نیتروژن دهی باعث کاهش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ به علت تشکیل رسوبات نیتزید کروم می شود.

✓ نیتراسیون پلاسمایی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی حفره ای فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ می شود.

پیشنهادی توسط بابا [۲۷] نقش نیتروژن در بهبود مقاومت به خوردگی حفره ای به صورت زیر تشریح می شود: هنگامی که فولاد زنگ نزن آستنیتی حاوی نیتروژن بین نشین تحت خوردگی حفره ای قرار می گیرد، اتم های نیتروژن، آزاد شده و با H^+ تشکیل NH_4^+ می دهند. این واکنش باعث کاهش یون های H^+ شده و لذا pH محلول افزایش می یابد که این امر باعث روپین شدن مجدد فلز می شود [۲۷]. در نمونه های نیتزیده شده در دمای بالای فرایند و یا غلظت های بالای نیتروژن همه نیتروژن جذب شده به صورت محلول جامد در نیامده، بلکه مقدار قابل توجهی از آن به صورت نیتزید کروم رسوب می کند. میزان نیتزید کروم تشکیل شده مطابق الگوهای پراش اشعه ایکس (شکل ۱) با افزایش غلظت نیتروژن و دمای نیتراسیون بیشتر می شود.

با افزایش میزان نیتروژن در نمونه های نیتزیده شده و همچنین به دلیل دمای بالای فرایند نیتراسیون، کروم موجود در ساختار فولاد نفوذ کرده و با نیتروژن، به صورت نیتزید کروم در مرزخانه ها رسوب می کند. علاوه بر اینکه تشکیل رسوب می تواند مکانیزم خوردگی لایه نیتزیدی را تحت تاثیر قرار دهد، میزان نیتروژن فعال در جلوگیری از خوردگی حفره ای را نیز کاهش می دهد.

تشکیل نیتزید کروم منجر به تخلیه شدن قشر نازکی از مرزخانه از کروم شده و طی دو مکانیزم متفاوت منجر به افزایش شدت خوردگی می شود. مکانیزم اول مربوط به کاهش غلظت کروم موجود به زیر مقدار بحرانی لازم برای تشکیل لایه روپین می شود. مکانیزم دوم مربوط به تشکیل پیل گالوانیکی بین فاز نیتزید کروم و ناحیه آستنیت فقیر از کروم می شود. بدین ترتیب این نواحی به شدت مستعد خوردگی می شوند.

مراجع

1. M. McGuire, *Stainless steels for design engineers*, ASM International, 2008.
2. Z. Y. Yang, M. G. S. Naylor, D. A. Rigney, Sliding wear of 304 and 316 stainless steels, *Wear*, Vol. 105, 1985, pp. 73-86.
3. K.-L. Hsu, T. M. Ahn and D. A. Rigney, Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels, *Wear*, Vol. 60, 1980, pp.13–37.
4. A. F. Smith, Influence of environment on the unlubricated wear of 316 stainless steel at room temperature, *Tribol. Inter.*, Vol. 19, 1986, pp. 3-10.
5. T. Bell, Surface engineering of austenitic stainless steel. *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 6, 2002, pp. 415-422.
6. L. Poirier, Y. Corre, J. P. Lebrun, Solutions to improve surface hardness of stainless steels without loss of corrosion resistance, *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 6, 2002, pp. 439–442.
7. J. P. Lebrun, L. Poirier, D. Hertz and C. Lincot, Environmentally friendly low temperature plasma processing of stainless steel components for nuclear industry, *Surf. Eng.*, Vol. 18, No. 6, 2002, pp. 423-428.
8. Y. Sun T. Bell, G. Wood, Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel, *Wear*, Vol. 178, 1994, pp. 131–138.
9. C. M. Lepienski, F. C. Nascimento, C. E. Foerster, S. L. R. da Silva, C. J. de M. Siqueira, C. Alves Jr, Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen–hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 489, 2008, pp. 201–206.
10. Z. Cheng, C. X. Li, H. Dong, T. Bell, Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 191, 2005, pp.195-200.
11. J. F. Lin, K. W. Chen, C. C. Wei, C-F. Ai, The effects of differing nitrogen implantation conditions on penetration depth, mechanical properties, and tribological behavior of plasma-nitrided AISI 304 stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 197, 2005, pp. 28-38.
12. W. Liang, Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 211, 2003, pp. 308-314.
13. W. Liang, X. Bin, Y. Zhiwei, S. Yaqin, The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 130, 2000, pp. 304-308.
14. N. Yasumaru, Low temperature ion nitriding of austenitic stainless steels, *Mater. Trans., JIM*, Vol. 39, No.10, 1998, pp. 1046–1052.
15. C. X. Li, T. Bell, Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, *Corr. Sci.*, 2004. 46: p. 1527-1547.
16. J. P. Rivière, C. Templier, A. Declémy, O. Redjdal, Y. Chumlyakov, G. Abrasonis , Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 201, 2007, pp. 8210-8214.
17. M. Kuczynska-Wydorska, J. Flis, Corrosion and passivation of low-temperature nitrided AISI 304L and 316L stainless steels in acidified sodium sulphate solution, *Corr. Sci.*, Vol. 50, 2008, pp. 523–533.
18. Y. Sun, Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steel by surface alloying with nitrogen and carbon. *Materials Letters*, Vol. 59, 2005, pp. 3410-3413.
19. L. Nosei, S. Farina, M. Ávalos, L. Náchez, B.J. Gómez, J. Feugeas, Corrosion behavior of ion nitrided AISI 316L stainless steel, *Thin Solid Films*, Vol. 516, 2008, pp. 1044–1050.

20. J. Flis, M. K., Effect of Low-Temperature Plasma Nitriding on Corrosion of 304L Stainless Steel in Sulfate and Chloride Solutions, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 151, 2004, pp. B573-B580.
21. J. N. Feugeas, B. J. Gomez, G. Sanchez, J. Ferron, A. Craievich, Time evolution of Cr and N on AISI 304 steel surface during pulsed plasma ion nitriding. *Thin Solid Films*, Vol. 424, 2003, pp. 130-138.
22. R. Valencia-Alvarado, γ_N -shift as a function of N_2 content in AISI 304 nitriding. *Vacuum*, Vol. 81, 2007, pp. 1434-1438.
23. L. E. Murr, A. Advani, S. Shankar, D. G. Atteridge, Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels. *Materials Characterization*, Vol. 24, No. 2, 1990, pp. 138-158.
24. A. Toro, W. Z. Misiolek, A. P. Tschiptschin, Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel, *Acta Mater.*, Vol. 51, 2003, pp. 3363-3374.
25. A. Akbari, R. Mohammadzadeh, C. Templier, J.P. Riviere, Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high speed steel. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 204, 2010, pp. 4114-4120.
26. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, *Corrosion, Metal/Environment Reactions*. 3rd ed., Vol. 1, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.
27. H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. *Corr. Sci.*, Vol. 44, 2002, pp. 2393-2407.